

Searching PAJ

1/1 ページ

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

DEC 10 2010

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273690

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl. C10M169/06
 // (C10M169/06
 C10M115:08
 C10M135:18)
 C10N 10:04
 C10N 20:02
 C10N 30:06
 C10N 30:08
 C10N 40:02
 C10N 40:04
 C10N 50:10

(21)Application number : 09-079731

(71)Applicant : NACHI FUJIKOSHI CORP
NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1997

(72)Inventor : TAKADA TAKASHI
AZUMA KAZUO
KINOSHITA HIROSHI
NOMURA SOICHI
ITANO FUMIHIRO

(54) GREASE COMPOSITION FOR ROLLING BEARING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grease composition long in life on employment at high temperature, not affecting human bodies and environments and excellent in life against release.

SOLUTION: This grease composition for rolling bearings comprise (A) a base oil having a kinematic viscosity of 40-200 mm²/s at 40° C, (B) a urea-based thickening agent in amount of 5-65 pts.wt. per 100 pts.wt. of the base oil, and (C) a zinc dithiocarbamate in an amount of 0.05-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the base oil.

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

DEC 10 2010

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273690

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.
C 10 M 169/06
// (C 10 M 169/06
115:08
135:18)
C 10 N 10:04

識別記号

F I
C 10 M 169/06

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平9-79731

(22)出願日 平成9年(1997)3月31日

(71)出願人 000005197
株式会社不二越
富山県富山市不二越本町一丁目1番1号
(71)出願人 000004444
日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72)発明者 高田 陸
富山県富山市不二越本町1丁目1番1号
株式会社不二越内
(72)発明者 東 一夫
富山県富山市不二越本町1丁目1番1号
株式会社不二越内
(74)代理人 弁理士 酒井 一
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 転がり軸受用グリース組成物

(57)【要約】

【課題】高温使用時の寿命が長く、人体や環境に悪影響を及ぼさず、且つ剥離寿命に優れたグリース組成物を提供する。

【解決手段】(A) 40℃における動粘度が40~200mm²/sである基油、(B) 基油100重量部に対し5~65重量部のウレア系堵ちよう剤、及び(C) 基油100重量部に対し0.05~1.0重量部の亜鉛ジチオカーバメートを含む転がり軸受用グリース組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 40℃における動粘度が40~200mm²/sである基油、(B) 基油100重量部に対し5~65重量部のウレア系増ちょう剤、及び(C) 基油100重量部に対し0.05~1.0重量部の亜鉛ジチオカーバメートを含む転がり軸受用グリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は転がり軸受用グリース組成物、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間ブーリ、電動ファンモータ等の自動車電装部品、補機等の転がり軸受用のグリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車においては、小型軽量化を目的としたFF(フロントエンジン・フロント駆動)車の普及により、またさらに居住空間の拡大の要望により、エンジンルームの縮小を余儀なくされ、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間ブーリ、電動ファンモータ等の電装部品、補機等の小型軽量化が一層進められている。加えて電装部品、補機自体は高性能、高出力のものがますます求められており、例えばオルタネータでは、小型化による出力低下分を設計上高速化することにより補っている。さらに、静肅性向上の要望によりエンジンルームの密閉化が進み、エンジンルーム内の高温化が促進されるため、より一層高温に耐える仕様の部品が必要となっている。

【0003】これら電装部品、補機等には転がり軸受が使用されており、転がり軸受の潤滑には主としてグリースが使用されている。ところが、このような使用条件の高速回転化及び高荷重化に伴い、上記軸受には転送面に生じるグリースの剥離によって早期に寿命に至る事例が報告されている。

【0004】このようなグリースの剥離を防ぐ方法として、例えば特開平3-210394号公報には不動態化剤を添加する方法、特再平6-803565号公報にはアンチモン化合物又はモリブデン化合物を添加する手段により軸受の剥離寿命を延長させる方法がそれぞれ報告されている。

【0005】しかしこれらの方法のうち、例えば不動態化剤を添加する方法の場合、代表的な不動態化剤である亜硝酸ソーダをグリースに添加すると、高温使用時のグリース寿命を向上させる目的でグリースにアミン系酸化防止剤との反応により人体に有害なN-ニトロアミン化合物を副生するため、高温使用時のグリース寿命及び低い環境負荷を維持しつつ剥離寿命の長いグリースを得ることは困難である。また、亜硝酸ソーダ以外の不動態化剤やアンチモン化合物又はモリブデン化合物についても人体や環境に悪影響を及ぼす重金属が含まれているという点で問題がある。

【0006】

(2)

特開平10-273690

2

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温使用時の寿命が長く、人体や環境に悪影響を及ぼさず、且つ剥離寿命に優れたグリース組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 40℃における動粘度が40~200mm²/sである基油、(B) 基油100重量部に対し5~65重量部のウレア系増ちょう剤、及び(C) 基油100重量部に対し0.05~1.0重量部の亜鉛ジチオカーバメートを含む転がり軸受用グリース組成物が提供される。

【0008】また本発明は以下の実施態様を含む。すなわち本発明は、前記基油が合成油であり、前記ウレア系増ちょう剤がジウレア化合物である前記転がり軸受用グリース組成物をもその実施態様として含む。

【0009】さらに本発明は、前記基油がポリα-オレフィン又はその水素化物、ポリオールエステル、ジアルキルジフェニルエーテルから選ばれる一種又は二種以上の合成油である前記転がり軸受用グリース組成物をもその実施態様として含む。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のグリース組成物は、(A) 40℃における動粘度が40~200mm²/sである基油(以下(A)成分と略す)、(B) 基油100重量部に対し5~65重量部のウレア系増ちょう剤(以下(B)成分と略す)、及び(C) 基油100重量部に対し0.05~1.0重量部の亜鉛ジチオカーバメート(以下(C)成分と略す)を含む。

【0011】前記(A)成分である基油としては鉛油及び/又は合成油等を挙げることができる。

【0012】前記鉛油としては、石油精製業の潤滑油製造プロセスで通常行なわれている方法により得られる、たとえば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱脂、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の処理を1つ以上行って精製したもの等が挙げられる。

【0013】また、前記合成油の具体例としてはポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリα-オレフィン又はこれらの水素化物：ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ3-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカブリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネット等のポリオールエステル；アルキルナフタレン；アルキルベンゼン、ポリオキシアルキレングリコール；ポリフェニルエーテル；ジアルキルジフェニルエーテル又はこれらの混合物が挙げられる。

【0014】前記(A)成分としては熱安定性が良好で

(3)

特開平10-273690

3

ある点で合成油が好ましく、中でもポリ α -オレフィン又はその水素化物、ポリオールエステル、ジアルキルジフェニルエーテル及びこれらの混合物が熱安定性に優れる点で特に好ましい。

【0015】前記ポリ α -オレフィンの水素化物の好適な例としては以下の一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】

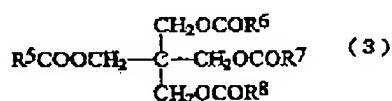
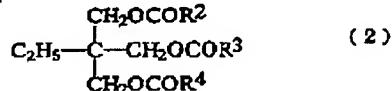


【0017】式中、 R^1 はヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数6~10の直鎖又は分枝アルキル基を、 n は3~8の数を示す。

【0018】また前記ポリオールエステルの好適な例としては以下の一般式(2)で表されるトリメチロールブロパンエステル又は(3)で表されるペンタエリスリトリルエステルが挙げられる。

【0019】

【化2】

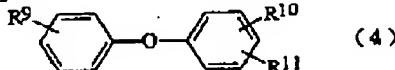


【0020】式中 R^1 ~ R^8 は同一でも異なっていてもよく、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等の炭素数4~16、好ましくは6~14の直鎖又は分枝アルキル基を表す。

【0021】またここでいうジアルキルジフェニルエーテルの好適な例としては以下の一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化3】



【0023】式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっていてもよく、これらのうち一つは水素原子であり、他の二つはオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オク

10

4

タデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の炭素数8~20、好ましくは12~14のアルキル基である。

【0024】前記(A)成分は40°Cにおいて40mm²/s以上、好ましくは60mm²/s以上であり、200mm²/s以下、好ましくは150mm²/s以下の動粘度を有する。40°Cにおける動粘度が40mm²/sに満たない場合は、高温・高速条件下での十分な軸受潤滑寿命及び剥離寿命が得られず、また200mm²/sを越えると高速条件下での自己発熱が大きいため十分な潤滑寿命が得られない。

【0025】本発明のグリース組成物の(B)成分であるウレア系増ちょう剤の具体例としてはジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ポリウレア化合物(ジウレア化合物、トリウレア化合物及びテトラウレア化合物は除く)又はこれらの混合物等を挙げることができる。これらのうち最も好ましいのはジウレア化合物であり、中でも次の一般式(5)で表されるジウレア化合物が好適に用いられる。

【0026】

20

【化4】
 $\text{R}^{12}-\text{NHCONH}-\text{R}^{13}-\text{NHCONH}-\text{R}^{14}$

(5)

【0027】一般式(5)中、 R^3 は炭素数6~20、好ましくは6~15の2価の炭化水素基である。 R^3 としては、直鎖状又は分枝状のアルキレン基、直鎖状又は分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、芳香族基等が挙げられ、より具体的には2,2-ジメチル-4-メチルヘキシレン基及び下記式で表される基を挙げることができる。

30

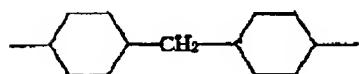
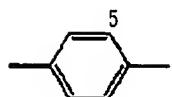
【0028】
【化5】

40

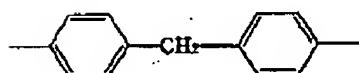
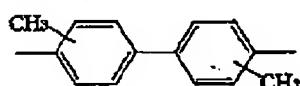
50

(4)

特開平10-273690

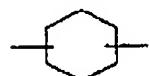
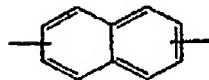
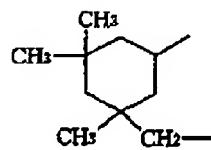
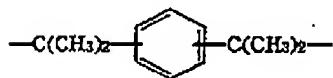
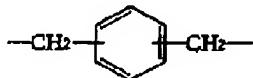


【0032】及び
【0033】
【化8】



【0029】

【化6】



【0030】これらの中でも

【0031】

【化7】

10 【0034】が特に好ましい。
【0035】また一般式(5)中、R¹²及びR¹⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数6～20、好ましくは8～18の炭化水素基を示す。R¹²及びR¹⁴としては直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられるが、この中でもアルキル基、シクロアルキル基及びアルキルアリール基が好ましい。R¹²及びR¹⁴の具体例としてはヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の直鎖状又は分枝状のアルキル基；シクロヘキシル基；メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-ブロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ヘプチルシクロヘキシル基、オクチルシクロヘキシル基、ノニルシクロヘキシル基、デシルシクロヘキシル基、ウンデシルシクロヘキシル基、ドデシルシクロヘキシル基、トリデシルシクロヘキシル基、テトラデシルシクロヘキシル基等のアルキルシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トルイル基、エチルフェニル基、キシリル基、プロピルフェニル基、クメニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、ジメチルナフチル基、ブロピルナフチル基等のアルキルアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基等のアリールアルキル基等を挙げることができ、これらの中でもシクロヘキシル基、オクタデシル基及びトルイル基が特に好ましい。

【0036】これらのジウレア化合物の製造方法は任意であるが、例えば、一般式OCN-R¹²-NCOで表されるジイソシアネートと、一般式R¹²NH₂、R¹⁴NH₂で表されるアミントと、基油中で10～200℃で反応させることにより得ることができる。なお、ここでいうR¹²、R¹⁴及びR¹⁴は、前記一般式(5)のR¹²、R¹⁴及びR¹⁴と同一である。

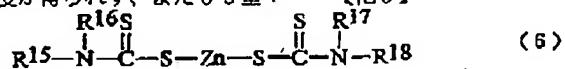
(5)

特開平10-273690

7

8

【0037】本発明の転がり軸受用グリース組成物における(B)成分の配合量は、(A)成分である基油100重量部に対して、5重量部以上、好ましくは10重量部以上であり、65重量部以下、好ましくは50重量部以下である。(B)成分の配合量が5重量部に満たない場合は増ちょう剤としての効果が少ないため本目的用グリースとしての十分なちよう度が得られず、また65重*



【0040】一般式(6)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、炭素数1～13、好ましくは3～8の炭化水素基を有し、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられ、特にアルキル基を使用することにより早期剥離効果が優れるため好ましい。アルキル基としては直鎖状でも分枝状でも良く、その具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基等の炭素数1～13、好ましくは3～8の直鎖状又は分枝状アルキル基等が挙げられる。

【0041】前記(C)成分の具体例としては亜鉛ジメチルジチオカーバメート、亜鉛ジエチルジチオカーバメート、亜鉛ジプロピルジチオカーバメート、亜鉛ジブチルジチオカーバメート、亜鉛ジベンチルジチオカーバメート、亜鉛ジヘキシルジチオカーバメート、亜鉛ジヘプチルジチオカーバメート、亜鉛ジオクチルジチオカーバメート、亜鉛ジノニルジチオカーバメート、亜鉛ジデシルジチオカーバメート、亜鉛ジウンデシルジチオカーバメート、亜鉛ジドデシルジチオカーバメート、亜鉛ジトリデシルジチオカーバメート又はこれらの混合物が挙げられる。

【0042】前記(C)成分は通常、鉛油や灯油等によって希釈された形で市販されているが、本発明における(C)成分の配合量(上記のように希釈されている場合は、その希釈物中の(C)成分の正味の配合量を意味する)は(A)成分である基油100重量部に対して、0.05重量部以上、好ましくは0.25重量部以上であり、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。(C)成分の配合量が上記0.05重量部に満たない場合は、剥離防止効果が十分でなく早期に剥離寿命に至るおそれがあり、また上記10重量部を越えると添加剤としての効果、すなわち剥離防止効果が頭打ちとなり不経済である。

【0043】本発明のグリース組成物は、さらにその優れた性能を高めるため、必要に応じて公知の添加剤を含むことができる。この添加剤としては例えば、アミン系、フェノール系、イオウ系、ジチオリン酸亜鉛等の酸化防止剤；塩素系、イオウ系、リン系、ジチオリン酸亜

*量部を越えるとグリースとして硬くなりすぎて十分な潤滑性能を発揮することができない。

【0038】本発明のグリース組成物の(C)成分である亜鉛ジチオカーバメートとしては次の一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0039】

【化9】

R¹⁷

S

||

N-R¹⁸

(6)

鉛、有機モリブデン化合物等の極圧剤；脂肪酸、動植物油等の油性剤；石油スルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、ソルビタンエステル等のさび止め剤；ベンゾトリニアゾール、ベンゾチアジアゾール等の金属不活性化剤；ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレン等の粘度指数向上剤等が挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて含むことができる。

【0044】本発明のグリース組成物は転がり軸受、特に自動車電装部品等の軸受に使用され、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間ブーリ、電動ファンモータ等の自動車の電装部品や補機等の軸受用として好ましく使用することができる。

【0045】

【発明の効果】本発明のグリース組成物は、特定の基油、ウレア系増ちょう剤及び亜鉛ジチオカーバメートを含むので、高温使用時の寿命が長いというウレア系増ちょう剤の特徴を維持しつつ、人体や環境に悪影響を及ぼさず、且つ剥離寿命に優れる。従って、転がり軸受、特に自動車電装部品、補機等の転がり軸受用のグリース組成物として有用である。

【0046】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりならん限定されるものではない。

【0047】

【実施例1～6及び比較例1～5】イソシアネート(ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(表中M-D1と略す)、又はトリレンジイソシアネート(表中T-D1と略す)を基油に添加し加熱溶解させ、これに表

40 1記載の各種アミンを同基油に加熱溶解させたものを加えた。生成したゲル状物質に、鉛油で50質量%に希釈された亜鉛ジベンチルジチオカーバメート及び酸化防止剤ならびにさび止め剤を加え攪拌した後にロールミルに通し、実施例1～6及び比較例1～4のグリース組成物を得た。また、ジイソシアネート及びアミンの代わりに、1,2-ヒドロキシステアリン酸リチウムを基油に加えた他は同様に操作し、比較例5のグリース組成物を得た。それぞれのグリース組成物の組成は表1に示す通りである。

50 【0048】また、使用した基油は、以下の通りであ

(6)

特開平10-273690

9

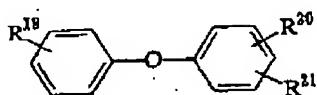
10

る。

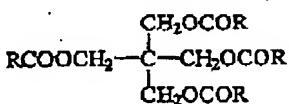
【0049】1. DADPE ($100 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 以下の式で表される、40 °Cにおける動粘度 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ のジアルキルジフェニルエーテル (式中、R¹⁹ ~ R²¹ は同一でも異なっていてもよく、これらのうち一つは水素原子であり、他の二つは炭素数 12 ~ 14 のアルキル基を表す。)

【0050】

【化10】



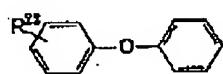
10



【0051】2. DADPE ($15 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 以下の式で表される、40 °Cにおける動粘度 $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ のジアルキルジフェニルエーテル (式中、R²² は炭素数 12 程度のアルキル基を表す。)

【0052】

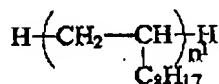
【化11】



【0053】3. PAO ($50 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 以下の式で表される、40 °Cにおける動粘度 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ の1-デセンオリゴマー水素化物の混合物 (式中、n¹ は 3 ~ 5 を表す。)

【0054】

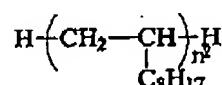
【化12】



【0055】4. PAO ($30 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 以下の式で表される、40 °Cにおける動粘度 $30 \text{ mm}^2/\text{s}$ の1-デセンオリゴマー水素化物の混合物 (式中、n² は 2 ~ 5 を表す。)

【0056】

【化13】

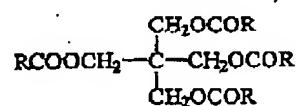


10

【0057】5. ポリオールエステル : 以下の式で表される、40 °Cにおける動粘度 $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ のペンタエリスリトールエステルの混合物 (式中、R は炭素数 7 ~ 12 のアルキル基を表す。)

【0058】

【化14】



【0059】6. 鉛油 ($80 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 40 °Cにおける動粘度 $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ の精製鉛油

7. 鉛油 ($150 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 40 °Cにおける動粘度 $150 \text{ mm}^2/\text{s}$ の精製鉛油

8. 鉛油 ($750 \text{ mm}^2/\text{s}$ @ 40 °C) : 40 °Cにおける動粘度 $750 \text{ mm}^2/\text{s}$ の精製鉛油

これらのグリースにつき、以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

20 【0060】温熱ちよう度

JIS K 2220 に従って測定した。

【0061】急加減速試験

内径 30 mm、外径 52 mm、幅 22 mm の接触ゴムシール付き複列深溝玉軸受にグリース 1. 6 g を封入し、外輪回転速度 $4000 \rightarrow 12000 \text{ rpm}$ で急加減速させ、ブーリ荷重 200 Kgf の条件で軸受を連続回転させ、軸受内輪転送面に剥離が生じて振動が発生するまでの運転時間を求めた。

【0062】高温・高速グリース寿命試験

内径 30 mm、外径 52 mm、幅 22 mm の接触ゴムシール付き複列深溝玉軸受にグリース 1. 4 g を封入し、160 °C、外輪回転速度 9000 rpm 、軸受荷重 141 Kgf の条件で連続回転させ、軸受が焼き付くまでの運転時間を求めた。

【0063】

【表1】

40

(7)

特開平10-273690

12

新嘉坡1921年烟叶及烟丝配合

注: 重油100重量部に対する配合量
注: 重油ジオカーバメートを、重油で濃度50質量%に希釈したもの

味：薄油100重量部に対する亜鉛ジチオカーパメートの正味の配合量

フロントページの統一

(51) Int. C. 6
C 1 O N 20:02
30:06
30:08
40:02
40:04
50:10

詩別記

F 1

(72)発明者 木下 広嗣
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 野村 宗市
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油
株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 板野 文裕
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石油
株式会社中央技術研究所内